

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4462013号

(P4462013)

(45) 発行日 平成22年5月12日(2010.5.12)

(24) 登録日 平成22年2月26日(2010.2.26)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02 K

C O 4 B 35/00 (2006.01)

C O 4 B 35/00 J

C O 4 B 35/50 (2006.01)

C O 4 B 35/50

H O 1 B 1/06 (2006.01)

H O 1 B 1/06 A

H O 1 M 8/12 (2006.01)

H O 1 M 8/12

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2004-328643 (P2004-328643)
 (22) 出願日 平成16年11月12日(2004.11.12)
 (65) 公開番号 特開2006-140029 (P2006-140029A)
 (43) 公開日 平成18年6月1日(2006.6.1)
 審査請求日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(73) 特許権者 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100076679
 弁理士 富田 和夫
 (72) 発明者 山田 雅治
 茨城県那珂群那珂町向山1002-14
 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂
 研究センター内
 (72) 発明者 星野 孝二
 茨城県那珂群那珂町向山1002-14
 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂
 研究センター内

審査官 守安 太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池に使用するための固体電解質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$)($\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Co}_z$) O_3 (ただし、 $x:0.05\sim0.3$ 、 $y:0\sim0.29$ 、 $z:0.01\sim0.3$ 、 $y+z:0.025\sim0.3$) からなる組成を有しペロブスカイト結晶構造を有する酸化物の素地中に、($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$)($\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Co}_z$) O_3 (ただし、 $0.3 < x < 0.7$ 、 $y < 0.01$ 、 $z < 0.01$ 、 $y+z < 0.02$) からなる組成をする酸化物粒が均一分散している組織を有する酸化物焼結体からなることを特徴とする固体電解質型燃料電池に使用するための高強度固体電解質。

【請求項2】

前記酸化物粒は、平均結晶粒径： $0.5\sim10\mu\text{m}$ を有することを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池に使用するための高強度固体電解質。

【請求項3】

請求項1または2記載の高強度固体電解質を備えた固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、高強度を有する固体電解質型燃料電池用固体電解質に関するものである。

【背景技術】

【0002】

10

20

一般に、固体電解質型燃料電池は、水素ガス、天然ガス、メタノール、石炭ガスなどを燃料とすることができるので、発電における石油代替エネルギー化を促進することができる、さらに廃熱を利用することができるので省資源および環境問題の観点からも注目されている。この固体電解質型燃料電池は作動温度が900～1000の高温タイプのもので、作動温度が600～800の低温タイプのものであり、その構造は、固体電解質の片面に酸素極集電体を積層し、固体電解質のもう一方の片面に燃料極集電体を積層し、前記酸素極集電体の外側に空気導入口を有するセパレータを積層し、燃料極集電体の外側に燃料導入口を有するセパレータを積層した基本構造を有している。酸素極集電体は酸化剤ガスである空気を流す流路として機能する役割があるところから、ガス通路が形成されたランタンクロマイトなどの導電性セラミックス、白金のメッシュ、あるいは銀の多項質体などが使用されている。そして、固体酸化物燃料電池の発電容量を大きくするために、酸素極集電体、燃料極集電体、固体電解質およびセパレータはいずれも板状構造を有している。

10

【0003】

前記固体電解質として、 $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $x:0.05\sim0.3$ 、 $y:0\sim0.29$ 、 $z:0.01\sim0.3$ 、 $y+z:0.025\sim0.3$) からなる組成を有する固体電解質が知られており、この固体電解質は高いイオン伝導性があり、そしてこの固体電解質は、 La_2O_3 粉末、 $SrCO_3$ 粉末、 Ga_2O_3 粉末、 MgO 粉末および CoO 粉末を原料粉末として用意し、これら原料粉末を $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $x:0.05\sim0.3$ 、 $y:0\sim0.29$ 、 $z:0.01\sim0.3$ 、 $y+z:0.025\sim0.3$) となるように配合し、混合した後、大気中、温度:500～1300 で予備焼成し、この予備焼成した混合物を粉砕し、冷間静水圧プレスにより板状圧縮成形体に成形し、得られた板状圧縮成形体を温度:1200 以上(好ましくは1300 以上)で焼結することにより得られることは知られている(特許文献1参照)。

20

【特許文献1】特開平11-335164号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、固体酸化物燃料電池も大型車両などに積載しようとする試みが成されており、従来の $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $x:0.05\sim0.3$ 、 $y:0\sim0.29$ 、 $z:0.01\sim0.3$ 、 $y+z:0.025\sim0.3$) からなる固体電解質を使用した固体酸化物燃料電池を大型車両などに積載しようとする試みが成されている。しかし、従来の $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $x:0.05\sim0.3$ 、 $y:0\sim0.29$ 、 $z:0.01\sim0.3$ 、 $y+z:0.025\sim0.3$) からなる固体電解質は強度が十分でなく、一層強度を高めることが必要であった。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、 $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $x:0.05\sim0.3$ 、 $y:0\sim0.29$ 、 $z:0.01\sim0.3$ 、 $y+z:0.025\sim0.3$) からなる固体電解質の強度を一層高めるべく研究を行った。その結果、

40

(イ) La_2O_3 粉末、 $SrCO_3$ 粉末、 Ga_2O_3 粉末、 MgO 粉末および CoO 粉末などの原料粉末を $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $x:0.05\sim0.3$ 、 $y:0\sim0.29$ 、 $z:0.01\sim0.3$ 、 $y+z:0.025\sim0.3$) となるように配合し、混合した後、大気雰囲気中、温度:1300 未満で予備焼成し、この予備焼成した混合物を粉砕し、冷間静水圧プレスにより板状圧縮成形体に成形し、得られた板状圧縮成形体を通常の大気よりも酸素含有量を少なくした大気雰囲気中、温度:1300 以上で焼結させることにより得られ酸化物焼結体からなる固体電解

50

質は、 $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $x:0.05 \sim 0.3$ 、 $y:0 \sim 0.29$ 、 $z:0.01 \sim 0.3$ 、 $y+z:0.025 \sim 0.3$) からなる組成を有しペロブスカイト結晶構造を有する酸化物焼結体の素地中に、 Mg および Co 含有量の極めて少ない $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $0.3 < x < 0.7$ 、 $y < 0.01$ 、 $z < 0.01$ 、 $y+z < 0.02$) からなる組成を有する微細な酸化物粒が析出均一分散している組織を有し、この微細な酸化物粒が素地中に析出し均一分散している組織を有する酸化物焼結体からなる固体電解質は、従来の固体電解質よりも高強度を有する、
 (ロ) 前記素地中に均一分散する微細な酸化物粒は平均粒径： $0.5 \sim 10 \mu m$ の範囲内にあることが好ましい、などの研究結果が得られたのである。

10

【0006】

この発明は、かかる研究結果に基づいてなされたものであって、

(1) $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $x:0.05 \sim 0.3$ 、 $y:0 \sim 0.29$ 、 $z:0.01 \sim 0.3$ 、 $y+z:0.025 \sim 0.3$) からなる組成を有しペロブスカイト結晶構造を有する酸化物の素地中に、 $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $0.3 < x < 0.7$ 、 $y < 0.01$ 、 $z < 0.01$ 、 $y+z < 0.02$) からなる組成をする微細な酸化物粒が均一分散している組織を有する酸化物焼結体からなる固体電解質型燃料電池に使用するための高強度固体電解質、

(2) 前記微細な酸化物粒は、平均結晶粒径： $0.5 \sim 10 \mu m$ を有する前記(1)記載の固体電解質型燃料電池に使用するための高強度固体電解質、に特徴を有するものである。

20

【0007】

この発明の固体電解質型燃料電池に使用するための固体電解質を構成する酸化物焼結体は、原料粉末としていずれも平均粒径： $0.05 \sim 3 \mu m$ を有する La_2O_3 粉末、 $SrCO_3$ 粉末、 Ga_2O_3 粉末、 MgO 粉末および CoO 粉末を原料粉末として用意し、これら原料粉末を $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $x:0.05 \sim 0.3$ 、 $y:0 \sim 0.29$ 、 $z:0.01 \sim 0.3$ 、 $y+z:0.025 \sim 0.3$) となるように配合し、混合した後、大気雰囲気（一般に、大気の成分は、体積比で、酸素： 20.99% 、窒素： 78.03% 、アルゴン： 0.94% 、炭酸ガス： 0.03% 、水素： 0.01% 、その他、ネオン、ヘリウム、クリプトン、キセノンなど微量に含んでいる）中、温度： 1300 未満で予備焼成し、この予備焼成した凝集体を粉砕し、冷間静水圧プレスやドクターブレード法により板状成形体に成形し、得られた板状成形体をさらに通常の大気よりも酸素を少なく含む大気雰囲気（すなわち、酸素含有量が 20.99% 未満の大気雰囲気）中、温度： 1300 以上（好ましくは、 $1400 \sim 1450$ ）で焼結することにより得られる。

30

【0008】

このようにして製造したこの発明の $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $x:0.05 \sim 0.3$ 、 $y:0 \sim 0.29$ 、 $z:0.01 \sim 0.1$ 、 $y+z:0.035 \sim 0.3$) からなる組成を有しペロブスカイト結晶構造を有する酸化物焼結体の素地中に均一分散している $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y-z}Mg_yCo_z)O_3$ (ただし、 $0.3 < x < 0.7$ 、 $y < 0.01$ 、 $z < 0.01$ 、 $y+z < 0.02$) からなる Mg および Co 含有量の極めて少ない組成をする微細な酸化物粒は、酸化物焼結体を固体電解質として使用する場合、平均結晶粒径： $0.5 \sim 10 \mu m$ を有することが一層好ましい。そして、この酸化物粒は大部分が素地の結晶粒界に沿って析出しているが、一部は結晶粒内に析出することもある。

40

【発明の効果】

【0009】

この発明の固体電解質型燃料電池の固体電解質は、従来の固体電解質に比べて機械的強度が大きく、したがって、この発明の固体電解質を用いた固体酸化物型燃料電池は振動な

50

どを受けても十分に耐えることができ、設置場所を選ぶことがないので一層広範囲な利用が可能となる。

【発明の実施の形態】

【0010】

つぎに、この発明の固体酸化物燃料電池の固体電解質を実施例により具体的に説明する。

原料粉末としていずれも平均粒径： $0.6\mu\text{m}$ の La_2O_3 粉末、平均粒径： $1.1\mu\text{m}$ の SrCO_3 粉末、平均粒径： $0.9\mu\text{m}$ の Ga_2O_3 粉末、平均粒径： $0.4\mu\text{m}$ の MgO 粉末および平均粒径： $1.2\mu\text{m}$ の CoO 粉末を用意し、これら原料粉末を、質量%で、 La_2O_3 粉末： 53.28% 、 SrCO_3 粉末： 12.07% 、 Ga_2O_3 粉末： 30.65% 、 MgO 粉末： 2.47% 、 CoO 粉末： 1.53% の配合組成となるように配合し、混合した。次いで得られた混合粉末をドクターブレード法でシート成形し、円盤状に切り出して、大気中、温度： 1250 、6時間保持の条件で予備焼結し、この予備焼成した凝集体を粉砕し、冷間静水圧プレスやドクターブレード法により板状成形体に成形し、得られた板状成形体を表1に示される条件で焼結することにより、本発明固体電解質1～2および従来固体電解質1を作製した。

10

【0011】

得られた本発明固体電解質1～2および従来固体電解質1の断面を研磨し、エッチングした後そのエッチング面をCOMP（二次電子像）写真に撮り、画像解析法により素地中に分散している微細な酸化物粒の平均粒径を測定し、さらにこれら固体電解質の素地中に分散する微細な酸化物粒の成分組成をEPMA（電子線微小分析装置）により測定し、その結果を表1に示した。

20

さらに本発明固体電解質1～2および従来固体電解質1の抗折強度を測定し、その結果を表3に示した。

【0012】

なお、この発明の固体電解質の組織を一層理解しやすくするために本発明固体電解質1のエッチング面をCOMPによる組織写真を図1として示し、その組織写真の説明図を図2に示した。図2説明図において斜線で示した微細な粒が $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Co}_z)\text{O}_3$ （ただし、 $0.3 < x < 0.7$ 、 $y < 0.01$ 、 $z < 0.01$ 、 $y + z < 0.02$ ）からなる組成をする微細な酸化物粒である。

30

【0013】

【表 1】

固体電 解質	焼結条件		固体電解質の素地中に均一分散している酸化物粒		平均 粒径 (μm)	固体電解 質の強度 (MPa)
	雰囲気	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (h)	成分組成 (原子比)		
1	$\text{O}_2:15\%$ $\text{N}_2:85\%$	1450	6	$(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})(\text{Ga}_{0.994}\text{Mg}_{0.001}\text{Co}_{0.005})\text{O}_3$	1.5	220
2	$\text{O}_2:13\%$ $\text{N}_2:87\%$	1400	6	$(\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37})(\text{Ga}_{0.993}\text{Mg}_{0.002}\text{Co}_{0.005})\text{O}_3$	1.2	240
従来 1	大気	1450	6	—	—	200

【0014】

表 1 に示される結果から、本発明固体電解質 1 ～ 2 は従来固体電解質 1 に比べて成分組成が同じであるにもかかわらず、本発明固体電解質 1 ～ 2 は従来固体電解質 1 に比べて強度が優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

10

20

30

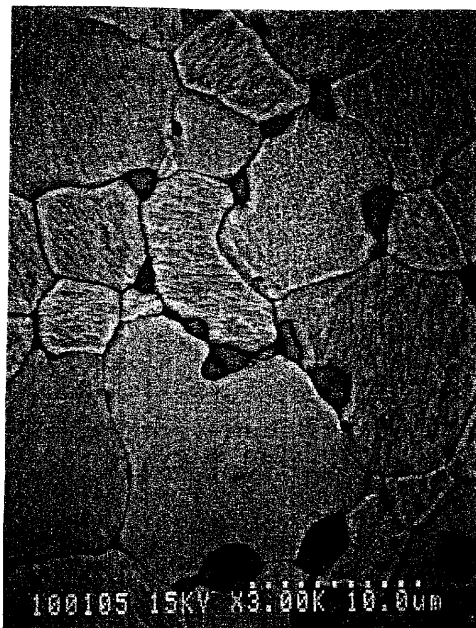
40

50

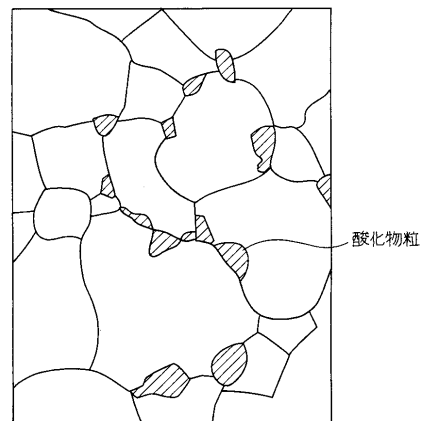
【図１】この発明の固体電解質のＣＯＭＰによる組織写真である。

【図２】図１の組織写真の説明図である。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 5 1 5 3 4 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 5 1 5 7 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 3 2 1 2 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 8 / 0 2
H 0 1 M 8 / 1 2